

PAT-NO: JP409106925A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09106925 A
TITLE: METHOD OF MANUFACTURING LAYERED
CERAMIC CAPACITOR
PUBN-DATE: April 22, 1997

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
HARADA, KOICHIRO
WAKABAYASHI, KEIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MITSUBISHI MATERIALS CORP N/A

APPL-NO: JP07265091
APPL-DATE: October 13, 1995

INT-CL (IPC): H01G004/12, H01G004/30 , H01G004/30

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To equalize the thickness of the part forming inner electrode layers after lamination with that of the part not forming the inner electrodes so that cracking inside the laminated layers may be avoided while enhancing the moisture resistance and avoiding the decline in the thermal shock.

SOLUTION: A dielectric layer 11 formed of dielectric slurry is printed with conductive paste with intervals to form a plurality of inner electrode layers for the formation of thickness adjusting dielectric layers

13 in almost the same thickness as that of the electrodes 12 by printing the spaces between layers 12 as well as the end with the dielectric paste. Next, a dielectric layer 14 for lamination is formed of the slurry. In such a constitution, the slurry is prepared by mixing dielectric particles, an organic binder and the first solvent in low boiling point with one another, so that, after mixing this slurry with the second solvent in higher boiling point than that of the first solvent, the first solvent contained in the dielectric slurry may be substituted with the second solvent by heating at a specific temperature to prepare this paste.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

特開平9-106925

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 6 4		H 0 1 G 4/12	3 6 4
4/30	3 0 1		4/30	3 0 1 E
	3 1 1			3 1 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-285091

(22) 出願日 平成7年(1995)10月13日

(71) 出願人 00006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 原田 宣一郎

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

(72) 発明者 若林 教一

三菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72) 発明者 若林 教一

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

(72) 発明者 若林 教一

三菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

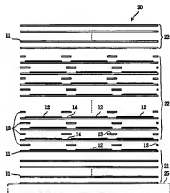
(74) 代理人 弁理士 須田 正樹

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 積層後において内部電極層を形成している部分の厚さが内部電極層を形成していない部分の厚さと同程度になり、積層内部にクラックを生じず、耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない。

【解決手段】 誘電体スラリーで形成された誘電体層 11 上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷して複数の内部電極層 12 を形成し、前記電極層 12 の間及び端部に誘電体ペーストを印刷して電極層 12 の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層 13 を形成する。層 12、13 の上に上記スラリーによる重ね用誘電体層 14 を形成する。上記スラリーを誘電体粉末と有機バインダと低沸点の第1溶剤とを混合することにより調整し、上記スラリーに第1溶剤の沸点より高沸点の第2溶剤を加えて混合した後、所定の温度で加熱して誘電体スラリーに含まれる第1溶剤を第2溶剤に置換することにより上記ペーストを調整する。



- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 積層セラミック

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体スラリーにより形成された誘電体層(11)上又はベースフィルム上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷乾燥して複数の内部電極層(12)を形成する工程と、

前記内部電極層(12)を形成した誘電体層(11)上又は前記ベースフィルム上の前記内部電極層(12)の間及び前記内部電極層(12)の端部に誘電体ペーストを印刷乾燥して前記内部電極層(12)の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層(13)を形成する工程と、

前記厚み調整用誘電体層(13)及び内部電極層(12)の上に前記誘電体スラリーによる重ね用誘電体層(14)を形成する工程とを含む積層セラミックコンデンサの製造方法において、

前記誘電体スラリーを誘電体微粒子粉末と有機バインダと低沸点の第1有機溶剤とを混合することにより調製し、前記誘電体スラリーに前記第1有機溶剤の沸点より高沸点の第2有機溶剤を加えて混合した後、前記第2有機溶剤の沸点より低い温度で前記誘電体スラリーを加熱して前記誘電体スラリーに含まれる第1有機溶剤を第2有機溶剤に置換することにより前記誘電体ペーストを調整することを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は乾式積層法又は湿式積層法に適用し得る積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。更に詳しくは積層グリーン体形成時の積層セラミックコンデンサの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ラジオ、マイクロカセットレコーダ、電子チューナ、ビデオカメラ等の超小型化、薄型軽量電子機器の発展に伴い、回路素子として使用されるコンデンサの小型、大容量化が強く要求されるようになってきた。これらの要求を満足する部品として積層セラミックコンデンサが知られている。この積層セラミックコンデンサを湿式積層法で製造するには、最初に、例えば誘電体微粒子粉末、有機バインダ、可塑剤及び有機溶剤を混合して誘電体スラリーを調製し、この誘電体スラリーをカーテンコート法により台板上にセラミック誘電体層を厚さ数10 μ mに積層し乾燥した後、この誘電体層の上面に間隔をあけて導電性ペーストをスクリーン印刷し乾燥することにより複数の内部電極層を形成する。これを交互に繰返して複数回積層した後、圧着することにより積層グリーン体を作り、このグリーン体を内部電極層の単位でチップ状に切断する。続いてチップ体を脱バインダ処理した後、焼成してベアチップとし、最後にベアチップの端面に外部電極を形成する。この積層セラミックコンデンサを乾式積層法で製造するには、上記誘電体スラリーをドクターブレド法等によりベースフィルム上

2

に成膜乾燥してセラミックグリーンシートを作り、このグリーンシートからなる誘電体層の上面に湿式積層法と同様に複数の内部電極層を形成する。次に内部電極層が形成されたグリーンシートをベースフィルムを介しながら複数枚積層した後、湿式積層法と同様に積層グリーン体の切断、チップ体の脱バインダ処理、焼成を行い、外部電極を形成する。

【0003】 一方、コンデンサの小型、大容量化の要求は最近更に強く、この要求を満たすためには積層数の増大や誘電体層の薄層化が必要不可欠である。しかし、上記の湿式積層法又は乾式積層法により大容量の積層セラミックコンデンサを製造した場合に、積層数が増大すると、図4に示すように積層後において内部電極層の厚さの間隔から内部電極層1を形成している部分2の厚さaが内部電極層1を形成していない部分3の厚さbより大きくなる。この現象は積層数が更に増大すると顕著になり、湿式積層法の場合には電極形成時に導電性ペーストが垂れて内部電極層がにじむなどの問題を生じる。この内部電極層ににじみは誘電体層で封絶されない電極同士の間隔の短縮の原因となりコンデンサの信頼性を大きく低下させる。またこの状態で加熱圧着により多量に積層しようとする、内部電極層の形成部分2の厚さaと形成していない部分3の厚さbの差により内部電極層の形成されていない部分3が圧力不足になる。このためその境界には歪みが生じ、層間の密着性が劣り、焼成時に内部電極層と誘電体層間で内部ストレスにより割断現象（デラミネーション）や微小クラック等の欠陥が発生する場合がある。これらの欠陥は、コンデンサを予熱なしにはんだ槽に残漬する程度のサーマルショックを与えたときにコンデンサを劣化させ、また耐寿命を短くしてコンデンサとしての信頼性を低下させる問題点があった。

【0004】 この点を解決するため、コンデンサ部を形成する際に、内部電極層の上に重ねるセラミック誘電体シートを内部電極層の部分だけ打ち抜くか、或いはその部分だけ抜く方法が提案されている（特開昭53-42353）。また図3に示すようにベースフィルム5上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷乾燥して複数の内部電極層6を形成し、このベースフィルム5上の内部電極層6の間及び内部電極層6の端部に誘電体ペーストを印刷乾燥して内部電極層6の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層7を形成した後、厚み調整用誘電体層7及び内部電極層6の上に誘電体スラリーによる重ね用誘電体層8を形成する積層セラミックコンデンサ用グリーンシートの製造方法が提案されている（特開平3-74820）。上記製造方法の場合に、導電性ペーストの印刷パターンと誘電体ペーストの印刷パターンは写真フィルムのネガタイプとポジタイプの関係になる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 図3に示される方法では、上記誘電体ペースト及び誘電体スラリーを調整する

50

3

場合に、厚み調整用誘電体層と重ね用誘電体層の焼結性を同一にするために、有機溶剤以外の誘電体磁器粉末、有機バインダ等が同一の原材料が使用される。しかし厚み調整用誘電体層を形成するための誘電体ペーストの使用量は、重ね用誘電体層を形成するための誘電体スラリーの使用量に比べて極めて少ない。このために誘電体ペースト及び誘電体スラリーの調製時に、誘電体磁器粉末、有機バインダ及び有機溶剤を正確な量に厳密に秤する工程を別に必要が生じる。製造工程を別にした場合、誘電体磁器粉末の分散性や粉末の平均粒径、形状、比表面積等が誘電体ペーストと誘電体スラリーとでは微妙に相違する。このため厚み調整用誘電体層と重ね用誘電体層の焼結性が完全に一致しなくなり、積層グリーン体を焼成した後、これらの界面に微小なクラックやデラミネーション等が発生しやすい。この結果、高温多湿環境で積層コンデンサを使用したときにクラックを通して水蒸気が侵入し、コンデンサの耐湿性が低下したり、コンデンサの耐熱衝撃性が低下するなどの問題が新たに起きる。本発明の目的は、積層後において電極層を形成している部分の厚さが電極層を形成していない部分の厚さと同程度になり、積層内部にクラックを生じず、耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】図1及び図2に示すように、本願請求項1に係る発明は、誘電体スラリーにより形成された誘電体層11上又はベースフィルム上に導電性ペーストを開孔をあけて印刷乾燥して複数の内部電極層12を形成する工程と、これらの内部電極層12を形成した誘電体層11上又はベースフィルム上の内部電極層12の間及び内部電極層12の端部に誘電体ペーストを印刷乾燥して内部電極層12の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層13を形成する工程と、この厚み調整用誘電体層13及び内部電極層12の上に上記誘電体スラリーによる重ね用誘電体層14を形成する工程とを含む積層セラミックコンデンサの製造方法の改良である。その特徴ある構成は、上記誘電体スラリーを誘電体磁器粉末と有機バインダと低沸点の第1有機溶剤とを混合することにより調製し、この誘電体スラリーに第1有機溶剤の沸点より高沸点の第2有機溶剤を加えて混合した後、第2有機溶剤の沸点より低い温度で誘電体スラリーを加熱して誘電体スラリーに含まれる第1有機溶剤を第2有機溶剤に置換することにより上記誘電体ペーストを開孔することにある。

【0007】積層グリーン体20の内部の誘電体層11、14上の内部電極層12の間及び内部電極層12の端部に厚み調整用誘電体層13を設けることにより、内部電極層12が形成される部分の厚さと内部電極層12が形成されない部分の厚さとが等しくなる。これにより積

4

層グリーン体20の誘電体層と内部電極層との境界部におけるストレスを緩和することができる。また誘電体スラリーに高沸点の有機溶剤を加えて混合した後、誘電体スラリーに含まれる低沸点の有機溶剤を高沸点の有機溶剤に置換して誘電体ペーストを開孔することにより、誘電体ペーストに含まれる誘電体磁器粉末の粒径は誘電体スラリーに含まれる誘電体磁器粉末の性状と同じになり、誘電体層11、14と厚み調整用誘電体層13の各焼結特性が同一になる。その結果、誘電体層11、14と厚み調整用誘電体層13の界面にクラック等の欠陥を生じず、積層セラミックコンデンサとして耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明を湿式積層法で行う場合には、まず誘電体磁器粉末、有機バインダ、可塑剤及び低沸点の有機溶剤を混合して誘電体スラリーを調製し、この誘電体スラリーをカーテンコート法により台板上にセラミック誘電体層を厚さ数10 μ mに積層し乾燥した後、この誘電体層の上面に開孔をあけて導電性ペーストをスクリーン印刷し乾燥することにより複数の内部電極層を形成する。次いで上記誘電体スラリーから作られ、上記低沸点の有機溶剤より高沸点の有機溶剤を含み、粘性が高い以外は上記誘電体スラリーと同一の誘電体ペーストを内部電極層の間及び内部電極層の端部に印刷乾燥して内部電極層と同じ厚さの厚み調整用誘電体層を形成する。次にこの厚み調整用誘電体層及び内部電極層の上に上記誘電体スラリーを塗布して重ね用誘電体層を形成する。この重ね用誘電体層の上に更に内部電極層、厚み調整用誘電体層及び重ね用誘電体層をこの順に形成し、この工程を複数回繰り返して積層体を作った後、これを圧着することにより積層グリーン体を作る。更に続いてこのグリーン体を内部電極層の単位でチップ状に切断する。続いてチップ体を脱バインダ処理した後、焼成してベアチップとし、最後にベアチップの端面に外部電極を形成する。

【0009】また本発明を乾式積層法で行う場合には、導電性ペーストをベースフィルム上にスクリーン印刷し乾燥することにより複数の内部電極層を形成し、次いでこれらの内部電極層の間及び内部電極層の端部に、上記誘電体スラリーから作られ、高沸点の有機溶剤を含む誘電体ペーストを印刷乾燥して内部電極層と同じ厚さの厚み調整用誘電体層を形成する。一方低沸点の有機溶剤を含み、粘性が低い以外は上記誘電体ペーストと同じ誘電体スラリーをベースフィルム上にドクターブレッド法等により成膜乾燥してセラミックグリーンシートを作る。このグリーンシートは重ね用誘電体層、後述する下カバー誘電体層及び上カバー誘電体層を形成するためのシートである。ベースフィルムを剥離しながら上記グリーンシートを積層して下カバー誘電体層を形成し、その上に内部電極層と厚み調整用誘電体層が成膜乾燥されたシート

50

を同様ベースフィルムを剥離しながら下カバー誘電体部に積層し、その上に厚み調整用誘電体層を積層する。この工程を複数回繰返して積層体を形成する。以下、湿式積層法と同様にして積層体を圧着することにより積層グリーン体を作り、これを切断した後、チップ体の脱バインダ処理、焼成を行い、外部電極を形成する。

【0010】湿式積層法も乾式積層法も、内部電極層を形成するための導電性ペーストの印刷パターンと、厚み調整用誘電体層を形成するための誘電体ペーストの印刷パターンは、写真フィルムのネガティブとポジティブの関係になる。本発明に用いられる有機溶剤としては、

(a)メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類、(b)トルエン、キシレン、ノルマルヘキサン等の炭化水素類、(c)メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、(d)酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、(e)エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、テルビネオール等のエーテルアルコール類、塩化メチレン、1・1・1-トリクロロエタン等の塩化炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。本発明の低沸点及び高沸点の有機溶剤は上記有機溶剤中から沸点差に応じてそれぞれ選定される。誘電体スラリーの第1有機溶剤を第2有機溶剤に置換するためには、第2有機溶剤の沸点より低い温度で誘電体スラリーを加熱して第1有機溶剤を蒸発させる。この加熱温度は第1有機溶剤の沸点より高くなくてもよく、第2有機溶剤の沸点との差が小さいときには、第1有機溶剤の沸点より低くてもよい。加熱温度の高いときには加熱時間を短くし、低いときには長くする。

【0011】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。本発明はこの実施例に限定されるものではない。

＜実施例＞リタカ系の誘電体磁器粉末とエチルセロソルブと樹脂と沸点が約140℃のキシレンとアミルアルコールの混合溶剤をボールミルとビーズミルを用いて混練し、誘電体スラリーを調製した。一方、この誘電体スラリーから誘電体ペーストを調製した。即ちこの誘電体スラリーに沸点が約220℃のテルビネオールを添加した後、60～100℃で24時間加熱して低沸点の有機溶剤である混合溶剤を蒸発させた。所定の粘性を得るためにテルビネオールの含有量を調整した後、3本ロールで混ぜて誘電体ペーストを得た。このテルビネオール量の調整はその後のテルビネオール自体の揮発性も考慮して行われた。上記誘電体スラリーは図1に示す下カバー誘電体部21の誘電体層11、コンデンサ部22の重ね用誘電体層14、上カバー誘電体部23の誘電体層11をそれぞれ形成するために用いられ、また上記誘電体ペーストは厚み調整用誘電体層13を形成するために用いられる。更に内部電極層12を形成するための導電性ペーストは市販の $\alpha\text{-P}/\text{P}=70/30$ のものを用

いた。

【0012】湿式積層法により、上記誘電体スラリー、導電性ペースト及び誘電体ペーストを塗布又は印刷した。即ち、先ず基板25上に誘電体スラリーを重ね塗りすることにより下カバー誘電体部21を形成し、この下カバー誘電体部21の最上の誘電体層11上に導電性ペーストをネガティブのパターンでスクリーン印刷して複数の内部電極層12を形成した。次いで上記ネガティブのパターンに対応するポジティブのパターンで内部電極層12の間及び内部電極層12の端部に誘電体ペーストをスクリーン印刷して厚み調整用誘電体層13を形成し、この厚み調整用誘電体層13の上に誘電体スラリーを塗って重ね用誘電体層14を形成した。この内部電極層12の形成、厚み調整用誘電体層13の形成及び重ね用誘電体層14の形成を繰返して、コンデンサ部22を形成した。更にコンデンサ部22の最上層に誘電体スラリーを重ね塗りすることにより上カバー誘電体部23を形成した。

【0013】上記下カバー誘電体部21、コンデンサ部22及び上カバー誘電体部23を図示しないプレスと2下プレスにより圧着して積層グリーン体20を作製した。続いて積層グリーン体20を所定の大きさのチップ状に切断した後、このチップ体を600℃で2時間加熱して脱バインダ処理し、更に1000～1100℃で2～3時間焼成した。このペーパーチップをバレル研磨してその両端面に内部電極層を露出させた後、外部電極を形成してチップ型積層セラミックコンデンサを作製した。この積層セラミックコンデンサはサイズが長さ4.5mm、幅3.2mm、高さ0.9mmであって、内部電極層の数は23層、内部電極層間の重ね用誘電体層の厚さは15 μm であった。

【0014】＜比較例＞比較例の誘電体スラリーは実施例の誘電体スラリーと同一のものを使用した。また比較例の誘電体ペーストはこの誘電体スラリーから作らず、次のように別に調製した。即ち、誘電体磁器粉末及び有機バインダは実施例と同じものを同一の配合比となるように採取した。有機溶剤はテルビネオールを粘度調整用のイソプロパノールを用いた。上記の原材料をボールミルで混練し、粘度調整用のイソプロパノールを蒸発して溶剤量を調整した後、3本ロールで混ぜて誘電体ペーストを調製した。この誘電体ペーストを使用して実施例と同様に、同一サイズのチップ型積層セラミックコンデンサを作製した。

【0015】＜チップ型積層セラミックコンデンサの内部構造観察＞実施例と比較例のコンデンサをそれぞれ50個ずつ用意し、これらをエボキシ系の樹脂に埋込んだ後、研磨して各断面を光学顕微鏡で観察したところ、コンデンサ部の断面において比較例のコンデンサでは5個微小なクラックが発生していたのに対して、実施例のコンデンサには全くクラックは発生していなかった。

【0016】<サマルショック試験>実施例と比較例のコンデンサをそれぞれ100個ずつ用意し、これらをサマルショック試験により評価した。即ちチップ型積層セラミックコンデンサを1個ずつピンセットでつかみ、これを予熱せずに350℃のSn63/Pb37の共晶はんだ槽に3秒間浸漬した後、引上げた。実施例及び比較例のコンデンサにクラックが発生しているか否かを光学顕微鏡で調べた。その結果、比較例のチップコンデンサでは3個クラックが発生していたのに対して、実施例のチップコンデンサには全くクラックが発生してい

なかった。また実施例のコンデンサは40℃のサマルショック試験でもクラックは全く発生しなかった。【0017】<耐湿負荷試験>実施例と比較例のコンデンサをそれぞれ20個ずつ用意し、これらを耐湿負荷試験により評価した。即ちコンデンサに対して+85℃の湿度で85%の相対湿度下、50Vの直流電圧を印加して1000時間後の劣化の有無を調べた。比較例のコンデンサでは2個不良が発生したのに対して、実施例のコンデンサには全く不良品は発生しなかった。

【0018】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、厚み調整用誘電体層を形成するための誘電体ペーストを重ね用誘電体層を形成するための誘電体スラリーから有機

溶剤を置換することにより調整するので、誘電体ペースト中に含まれる誘電体磁器粉末の性状は誘電体スラリー中に含まれる誘電体磁器粉末の性状と同じになり、重ね用誘電体層と厚み調整用誘電体層の各焼結特性が同一になる。その結果、重ね用誘電体層と厚み調整用誘電体層の界面にクラック等の欠陥を生じず、積層セラミックコンデンサにはクラックは発生せず、耐湿性に優れ、サマルショックレベルでの劣化を生じない。これにより信頼性の高い積層セラミックコンデンサが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層セラミックコンデンサのグリーン体を積層する状況を示す構成図。

【図2】その要部斜視図。

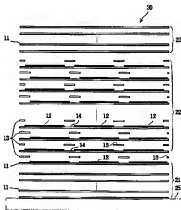
【図3】従来の乾式積層法により積層するためのグリーン体の製造を説明する断面図。

【図4】従来の積層グリーン体の断面図。

【符号の説明】

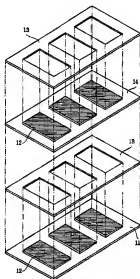
- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 積層グリーン体

【図1】

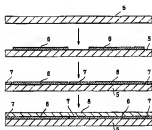


- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 積層グリーン体

【図2】



【図3】



【図4】

